

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-163422

(43)公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 35/16

H 0 1 L 35/16

C 2 2 C 12/00

C 2 2 C 12/00

C 2 2 F 1/16

C 2 2 F 1/16

H 0 1 L 35/34

H 0 1 L 35/34

// C 2 2 F 1/00

6 5 0

C 2 2 F 1/00

6 5 0 Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-326830

(22)出願日

平成9年(1997)11月27日

(71)出願人 000004075

ヤマハ株式会社

静岡県浜松市中沢町10番1号

(72)発明者 尾上 勝彦

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社内

(72)発明者 山下 博之

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社内

(72)発明者 堀尾 裕磨

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤巻 正憲

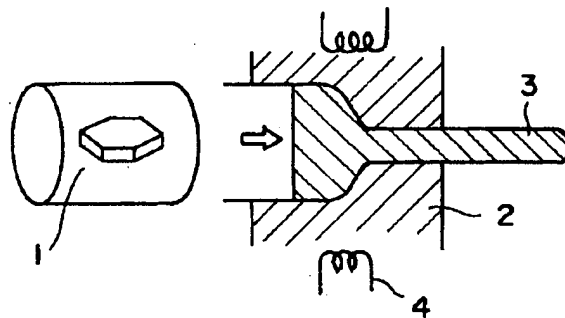
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱電材料の製造方法

(57)【要約】

【課題】 粉末工程を含まず酸素の影響を回避すると共に、C面が一方に配向した微細な組織の材料を得ることができ、溶製材と同等以上の熱電特性を得ることができ、材料強度が高い熱電材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 Bi 及び Sb からなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te 及び Se からなる群から選択された少なくとも1種の元素と、必要に応じてI、Cl、Hg、Br、Ag 及びCu からなる群から選択された少なくとも1種の元素とを含む組成の熱電材料の製造方法である。C面方向が一方にそろった前記組成の素材を前記一方に剪断力が加わるように加工する。このとき、前記加工は、70体積%以上の部分が未再結晶組織になるように、再結晶しない条件で行う。加工方法は、押出加工又は圧延加工であり、加工により結晶の平均最小径が50 μm以下、好ましくは20 μm以下とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とを含む組成の熱電材料の製造方法において、C面方向が一方にそろった前記組成の素材を前記一方に剪断力が加わるように加工することを特徴とする熱電材料の製造方法。

【請求項2】 Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、I、Cl、Hg、Br、Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素とを含む組成の熱電材料の製造方法において、C面方向が一方にそろった前記組成の素材を前記一方に剪断力が加わるように加工することを特徴とする熱電材料の製造方法。

【請求項3】 前記加工は、70体積%以上の部分が未再結晶組織になるように行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項4】 前記加工は、押出加工又は圧延加工であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項5】 加工後の材料における結晶の平均最小径が50μm以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項6】 加工後の材料における結晶粒の長手方向に、C面が配向していることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項7】 C面の配向度が50%以上である請求項6に記載の熱電材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は性能指数を高めた熱電材料を製造する熱電材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】Bi-Te系の熱電材料は、特性の異方性が高い。図4はこのBi-Te系熱電材料の結晶構造を示す(Phys. Chem. Solids Pergamon Press 1960, Vol. 15, pp. 13-16)。この図4に示す結晶構造は、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>についてのものである。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>等の熱電材料の結晶系としては、厳密には菱面体として分類される。しかし、図4からわかるように、この結晶構造は六方晶ともみることができるので、本明細書において、C面方向及びC軸方向という場合は、六方晶とみて表現している。即ち、この図4に矢印にて示す方向がC軸方向及びC面方向である。また、熱電材料の性能指数Zは下記数式1にて示される。

## 【0003】

【数1】  $Z = \alpha^2 / \rho \kappa$

但し、 $\alpha$ ：ゼーベック係数

$\rho$ ：電気比抵抗

$\kappa$ ：熱伝導率。

【0004】この性能指数Zは結晶方向のC軸方向に比して、C面方向の方が性能指数が高い。

【0005】このため、このBi-Te合金の溶製材は、C面方向を一方に揃えるために、一方凝固法又はゾーンメルティング法により溶製されている。そして、熱電モジュールはC面方向に電流が流れるように組み立てられている。

【0006】一方、Bi-Te合金の焼結材は溶接材よりも機械的強度が高く、切断加工時にも歩留まりがよいという利点がある。この焼結材においても、合金のインゴットを粉碎して得た粉末をホットプレスにより焼結することより、プレス方向と垂直の方向にC面を揃えて成長させている。このようにして、焼結材においても、異方性を利用して熱電モジュールが製造されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この従来の熱電材料は以下に示す欠点を有する。先ず、溶製材はC面が揃う点では好ましいが、機械的強度が低いという欠点がある。また、溶製材は切断時の歩留まりが極めて低いという難点がある。

【0008】一方、焼結材は、機械的強度が高く、また微細な結晶粒からなっているので、熱伝導率も低く、C面もある程度は揃っている。しかし、粉末工程により製造されることから、酸素の影響を回避することができず、電気抵抗が大きくなってしまふ。このため、性能指数Zは溶製材よりも小さい。

【0009】本発明はかかる問題点を鑑みてなされたものであって、粉末工程を含まず酸素の影響を回避すると共に、C面が一方に配向した微細な組織の材料を得ることができ、溶製材と同等以上の熱電特性を得ることができ、材料強度が高い熱電材料の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る熱電材料の製造方法は、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とを含む組成の熱電材料の製造方法において、C面方向が一方にそろった前記組成の素材を前記一方に剪断力が加わるように加工することを特徴とする。

【0011】本発明に係る他の熱電材料の製造方法は、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、I、Cl、Hg、Br、Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素とを含む組成の熱電材料の製造方法において、C面方向が一方にそろった前記組成の素材を前記一方に剪断力が加わるように加工することを特徴とする。

【0012】この熱電材料の製造方法において、前記加

工は、70体積%以上の部分が未再結晶組織になるように、再結晶を防止して行う。

【0013】また、前記加工は、押出加工又は圧延加工であり、加工後の材料における結晶の平均最小径が50 $\mu$ m以下、好ましくは20 $\mu$ m以下であることが好ましい。また、本発明方法により製造した熱電材料は、加工後の材料における結晶粒の長手方向に、C面が配向している。

【0014】本発明においては、例えば、C面方向が一方方向に揃った素材をそのC軸方向に直交する方向が長手方向となるように切り出し、その素材の長手方向に押し出し加工する。そうすると、C面方向と押出方向が一致し、即ち、C軸方向と押出方向とが直交するようにして、押出加工がなされ、その結果、結晶組織が押出方向に扁平化し、結晶粒が微細化する。このため、熱伝導率 $\kappa$ が小さくなるため性能指数Zが高くなる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について添付の図面を参照して具体的に説明する。図1は本発明の実施例方法を示す模式図である。Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とを含む組成又はこれにI、Cl、Hg、Br、Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含む組成の熱電材料の素材1を用意する。この素材1は丸棒であり、C軸方向が長手方向に直交し、C面方向が一方方向に揃ったものである。このような素材は、例えば、一方凝固法により作成することができる。

【0016】この素材1をダイス2により素材の長手方向に押し出し加工する。この場合に、通常、押出加工においては、素材を軟化させるために、ヒータ4により押出加工時の素材を加熱するが、このとき、加熱温度は加工後の熱電材料3が再結晶しない程度のものとする。そうすると、C面方向が一方方向に揃った素材1を押出加工するので、押出後の材料3は、そのC面方向が一方方向に揃ったままで、結晶粒が微細化する。これにより、押出前の素材1に比して、押出後の材料3は、熱伝導率 $\kappa$ が低下する。電気比抵抗 $\rho$ は変化しない。例えば、素材1は casting材であるので、結晶粒径が数mmであるのに対し、押出加工後の材料3は結晶粒が50 $\mu$ m程度と微細化する。このため、熱伝導率 $\kappa$ は0.3W/mk程度低下するので、性能指数Zが $0.6 \times 10^{-3}/k$ 程度上昇する。なお、ゼーベック係数 $\alpha$ と電気比抵抗 $\rho$ は押出前後で殆ど変化しない。なお、本発明では $\alpha$ 、 $\rho$ については殆ど変化しない。よって押し出し前の $\alpha$ としては $170 \leq |\alpha| < 230$ 、 $\rho$ としては $0.7 \times 10^{-5} \leq \rho < 1.2 \times 10^{-5} \Omega m$ 程度が好ましい。

【0017】なお、加工方法は、押出に限らず、圧延によっても良く、その他、C面方向を加工によるせん断方

向に一致させて加工できる方法であれば本発明に適用できる。合金組成については一般式としては(Bi、Sb)、(Te、Se)、という化学量論式で表すことができる。しかしながら、Bi及びSbの少なくとも1つと、Te及びSeの少なくとも1つを含んでいれば、化学量論からずれた組成においても高いZが得られる場合も多い。また、I、Cl、Br、Ag及びCuはn型とするドナー生成元素であり、これらを添加することにより安定してn型を得ることができる。なお、これらのI、Cl、Br、Ag又はCuのドーパントを含まなくてもn型となる場合があることは広く知られている。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例方法により製造した熱電材料についてその特性を比較して説明する。

【0019】第1実施例

まず、p型熱電材料としてBi<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.1</sub>Te<sub>1</sub>+4重量%Te合金と、n型熱電材料としてBi<sub>1.1</sub>Sb<sub>0.1</sub>Te<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>+0.1重量%SbI<sub>2</sub>合金との一方凝固材を用意した。この素材は直径が20mmである。これを押出温度430℃、490℃、520℃の各温度で押出比5、10、20で押出加工した。

【0020】その結果、下記表1及び2に示す性能指数が得られた。表1及び2には未再結晶組織の割合を併せて示す。なお、押出加工前の一方凝固材の性能は、 $Z = 3.0 \times 10^{-3}/K$ である。

【0021】

【表1】

p型熱電材料 Z: ( $\times 10^{-3}/K$ )			
押出比	押 出 温 度		
	430℃	490℃	520℃
5	未再結晶 Z=3.4	未再結晶 +一部再結晶 Z=3.2	再結晶 Z=2.5
10	未再結晶 +一部再結晶 Z=3.3	未再結晶 +再結晶 Z=3.0	再結晶 Z=2.2
20	再結晶 Z=2.3	再結晶 Z=2.2	再結晶 Z=1.8

【0022】

【表2】

n型熱電材料 Z : ( $\times 10^{-3}/K$ )			
押出比	押 出 温 度		
	430℃	490℃	520℃
5	未再結晶 Z=3.5	未再結晶 Z=3.4	再結晶 Z=2.7
10	未再結晶 Z=3.4	未再結晶 +再結晶 Z=2.8	再結晶 Z=2.1
20	再結晶 Z=2.3	再結晶 Z=2.1	再結晶 Z=1.6

【0023】なお、一例として、p型熱電材料及びn型熱電材料の押出温度430℃、押出比5の場合の各パラメータの押出前後の変化を夫々下記表3及び4に示す。\*20

\*【0024】

【表3】

p型熱電材料				
	$\alpha$ $\mu V/K$	$\kappa$ W/mK	$\rho$ $\times 10^{-5} \Omega m$	Z $\times 10^{-3}/K$
押出前	200	1.6	0.83	3.0
押出後	202	1.34	0.87	3.5

【0025】

※ ※【表4】

n型熱電材料				
	$\alpha$ $\mu V/K$	$\kappa$ W/mK	$\rho$ $\times 10^{-5} \Omega m$	Z $\times 10^{-3}/K$
押出前	200	1.6	0.83	3.0
押出後	203	1.3	0.85	3.7

【0026】以上のように、未再結晶の領域である場合は、性能指数Zは $3.4 \times 10^{-3}/K$ 以上の極めて高い値が得られる。なお、未再結晶組織の中に一部再結晶組織があってもその体積比率で未再結晶組織が70体積%以上存在すれば、性能指数は押出前の素材よりも高くなる。

【0027】また、表3及び4に示すように、押出前後で $\alpha$ 、 $\kappa$ 、 $\rho$ 、Zについて考察すると、 $\alpha$ 及び $\rho$ は押出前後ではほとんど変化がなく、 $\kappa$ は押出により低下す

る。従って、 $\kappa$ の低下により性能指数Zが高くなる。

【0028】第2実施例

次に、本発明の第2実施例について説明する。下記表5は各熱電材料の組成と、押出前後の性能指数Zとを示す。但し、押出温度は430℃、押出比は5である。

【0029】

【表5】

組 成		押出前 のZ $\times 10^{-3}/K$	押出後 のZ $\times 10^{-3}/K$
$Bi_2Te_3 + 4wt\%Te$	p型	3.0	3.52
$Bi_2Te_3 + 0.15wt\%SbI_3$	n型	2.9	3.43
$BiSe + 0.1wt\%HgBr_2$	n型	3.1	3.42
$Sb_2Te_3 + 2wt\%Sb$	p型	2.9	3.41
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3 + 2wt\%Te$	p型	3.0	3.50
$Bi_{0.9}Sb_{1.2}Se_3 + 0.15wt\%AgI$	n型	2.9	3.42
$Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15} + 0.1wt\%CuI$	n型	3.0	3.51
$Bi_{1.9}Sb_{0.1}Te_{2.85}Se_{0.15} + 0.1wt\%HgCl_2$	n型	3.0	3.52

【0030】この表5に示すように、押出加工の前後で性能指数Zが著しく増大している。これにより、本発明によって極めて高い性能指数が得られる。

#### 【0031】第3実施例

本実施例は、未再結晶組織と再結晶組織との体積比と性能指数Zとの関係を示すものである。組成は、 $Bi_2Te_3 + 4$ 重量%Teのp型熱電材料である。

【0032】図2は横軸に未再結晶組織の体積比をとり、縦軸に押出後の性能指数Zをとって両者の関係を示すグラフ図である。この図2から明らかなように、70体積%以上の未再結晶組織があれば、押出前の性能指数Zより増大する。

#### 【0033】第4実施例

本実施例は結晶粒サイズと性能指数Zとの関係を示すグラフ図である。組成は、 $Bi_2Te_{2.95}Se_{0.15} + 0.15$ 重量%AgIのn型熱電材料である。本発明により製造した熱電材料は、その未再結晶組織が特徴的なものとなり、結晶粒は押出方向に長い形状となる。得られた材料の結晶粒は殆どの結晶粒のアスペクト比(=結晶粒の最大径/結晶粒の最小径)が4以上となる。

【0034】また、粒径によりその材料の性能指数Zは変動する。図3は横軸に結晶粒の最小径をとり、縦軸に性能指数Zをとって性能指数に及ぼす最小径の影響を示

すものである。この図3から明らかなように、最小径が小さくなればなるほどZは高くなる。これは組織微細化により $\kappa$ が低減するためである。最小径が50 $\mu m$ 以下の場合に、性能指数が押出前の性能指数 $3.0 \times 10^{-3}/K$ より高くなり、最小径が20 $\mu m$ 以下の場合に、性能指数が $3.4 \times 10^{-3}/K$ 以上となる。

【0035】なお、押出後の熱電材料の性能指数Zが $3.0 \times 10^{-3}/K$ 程度では押出前と性能指数Zの差がないが、機械的性質は著しく向上する。

【0036】例えば、材料をモジュールに使用するサイズに切断する工程では、この機械的性質が著しく影響する。本実施例で押出に使用した一方向凝固材は、極めてへき開しやすく、切断の際に素子が欠けやすい。このように素子がかけた場合にはそれだけでモジュールには使用不可となる。一方、押出材は組織が微細となっているため、押出前よりも機械的度が高く、切断時の歩留まりも高い。

【0037】下記、表6は押出前後の切断時の歩留まりを比較したものである。なお、切断歩留まりとは、全切断素子数に対する切断時に欠けずにモジュールとして使用できた素子数の比(%)である。

【0038】

【表6】

材料	切断サイズ	切断歩留まり
押出前の一方向の凝固材	1辺1.4mmの方形 高さ1.6mm	60%
押出後の熱電材料	"	85%

【0039】この表6に示すように、押出前後で性能指数Zが同程度であっても、押出加工により機械的性質が向上するため、本発明の効果は大きい。

#### 【0040】第5実施例

本実施例は、加工後の材料において、結晶粒の長手方向に配向するC面の配向度の影響に関するものである。配向度は、下記数式1により定義される。

#### 【0041】

【数1】配向度(%) = (加工方向に対するC面の傾き $\beta$ が $0^\circ \leq \beta \leq 30^\circ$ である結晶粒の総体積)  $\times 100$  / (全結晶粒総体積)

【0042】図5はこの配向度 $\beta$ を横軸、性能指数Zを縦軸にとって両者の関係を示すグラフ図である。但し、熱電材料組成は $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 4$ 重量%Teのp型材料であり、ゼーベック係数 $\alpha$ は全て $200 \mu\text{V}/\text{K}$ 、平均結晶粒最小径は $15 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

【0043】この図5からわかるように、配向度が50%以上の場合に、性能指数Zは3.0以上と高くなる。これは配向度 $\beta$ が高くなると、電気比抵抗 $\rho$ が小さくな\*

るためである。なお、配向度はX線解析方法の1種である極点図等の測定から求めることができる。

#### 【0044】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、C面方向を保持した状態で結晶粒を微細化することができ、性能指数を高めることができる。また、本発明によれば、機械的性質も向上する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例方法を示す模式図である。

【図2】未再結晶組織の体積比と、押出後の性能指数Zとの関係を示すグラフ図である。

【図3】結晶粒の最小径と性能指数Zとの関係を示すグラフ図である。

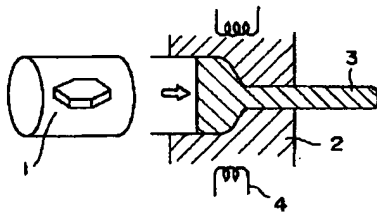
【図4】 $\text{Bi}-\text{Te}$ 系熱電材料の結晶構造を示す図である。

【図5】配向度と性能指数との関係を示すグラフ図である。

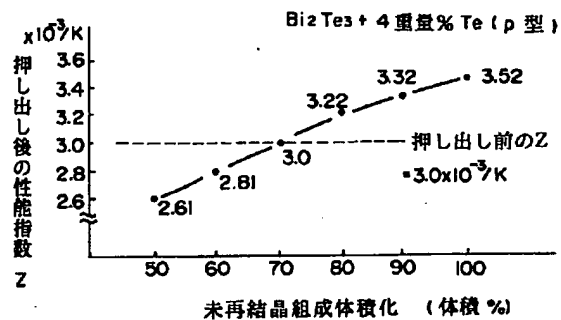
#### 【符号の説明】

1：素材 2：ダイス 3：熱電材料 4：ヒータ

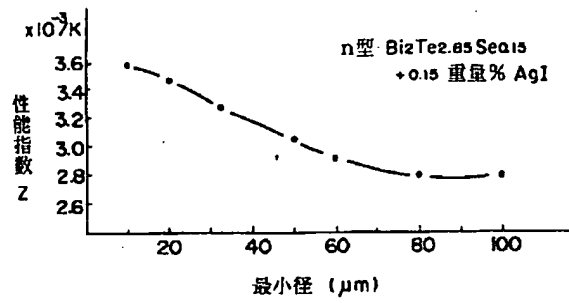
【図1】



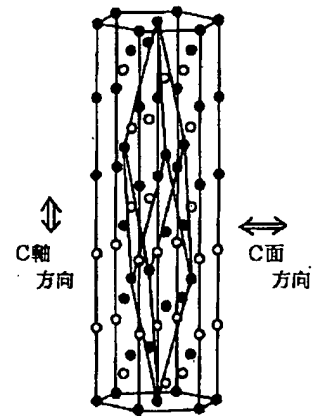
【図2】



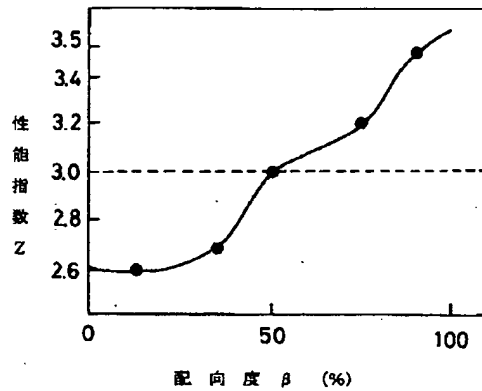
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号		FI		
C 22 F	1/00	6 6 0		C 22 F	1/00	6 6 0 Z
		6 8 3				6 8 3
		6 8 4				6 8 4 B
						6 8 4 C
		6 9 4				6 9 4 A
						6 9 4 B

(72)発明者 星 俊治  
 静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式  
 会社内